

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)
 12 June 2001 (12.06.01)

International application No.
 PCT/EP00/08175

Applicant's or agent's file reference
 H 4420 PCT

International filing date (day/month/year)
 22 August 2000 (22.08.00)

Priority date (day/month/year)
 31 August 1999 (31.08.99)

Applicant

AKRAM, Mustafa et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 19 March 2001 (19.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Colombettes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Olivia TEFY

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (US. 710)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 4420 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 08175	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 22/08/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 31/08/1999
Anmelder HANS SCHWARZKOPF GMBH & CO. KG et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerisierter Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerisierter Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerisierter Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (US:TO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P 00/08175

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 073 174 A (C.VAYSSIE E.A.) 17. Dezember 1991 (1991-12-17) Ansprüche 1,5-9,11,15,16	1,4,5, 9-17
X	US 4 425 132 A (J.F.GROLLIER, C.FOURCADIER) 10. Januar 1984 (1984-01-10) Ansprüche 12,14,19,24,25 Spalte 2, Zeile 36-51 Spalte 3, Zeile 10 -Spalte 6, Zeile 48 Spalte 7, Zeile 15 -Spalte 9, Zeile 31	1-5,9-17

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. April 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Peeters, J

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 00/08175

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5073174	A	17-12-1991	FR 2649887 A	25-01-1991
			AT 94751 T	15-10-1993
			CA 2021731 A	22-01-1991
			DE 69003496 D	28-10-1993
			DE 69003496 T	20-01-1994
			EP 0416962 A	13-03-1991
			JP 2963737 B	18-10-1999
			JP 3058917 A	14-03-1991
<hr/>				
US 4425132	A	10-01-1984	FR 2421607 A	02-11-1979
			BE 875342 A	05-10-1979
			CA 1142856 A	15-03-1983
			CH 642255 A	13-04-1984
			DE 2913755 A	11-10-1979
			GB 2018302 A, B	17-10-1979
			IT 1117647 B	17-02-1986
			JP 55006571 A	18-01-1980
<hr/>				

THIS PAGE BLANK (US:10)

10/069849

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference H 4420 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/08175	International filing date (day/month/year) 22 August 2000 (22.08.00)	Priority date (day/month/year) 31 August 1999 (31.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A61K 7/13		
Applicant HANS SCHWARZKOPF GMBH & CO. KG		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>7</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

RECEIVED

MAY 31 2002

TC 1700

Date of submission of the demand 19 March 2001 (19.03.01)	Date of completion of this report 26 November 2001 (26.11.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (US 70)

PCT INITIAL PROCESSING

MAY 23 2002

RECEIVED

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/08175

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-27, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-17, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (US 70)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

 International application No.
 PCT/EP 00/08175

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	5-8, 15, 17	YES
	Claims	1-4, 9-14, 16	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-17	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. **Novelty** (PCT Article 33(2))

1.1. The present application does not satisfy the requirements of PCT Article 33(2) because the subject matter of Claim 1 is not novel with respect to the prior art and according to PCT Rule 64(1)-64(3).

The methods for coloring keratinic fibers disclosed in the following documents fall within the range of protection of the present Claim 1.

a) **US-A-5 073 174 (D1)** describes a hair coloring process in which the hair is first pre-treated with an indole colorant (direct-dyeing). In a further second step of the process, the hair is colored oxidatively by means of a synthetic colorant preliminary product, possibly by means of hydrogen peroxide (Claim 1; see also Examples 1-13). The two compositions used are presented in the form of lotions, gels or aerosols (Claim 15). The period of effectiveness of each lasts 1-60 minutes (Claims 16 and 18).

b) **US-A-4 425 132 (D2)** shows a hair coloring process in which the hair is first pre-treated with a direct-dyeing colorant (Claim 12) and post-treated with an oxidation colorant of the para type (Claim 19).

1.2. The subject matter of the following dependent claims is also anticipated by the disclosure in D1 and/or D2. See for example:

THIS PAGE BLANK (WS-FB)

Claim	Prior Art
2	D2: Claim 12
3	D2: column 7, lines 10-58
4	D2: Claim 14
9, 10	D2: Claim 24
11	D2: Claim 19
12-14	D2: column 9, lines 11-18; columns 3-6

The subject matter of the cited claims is thus not novel (PCT Article 33(2)).

- 1.3. D2 describes the following advantages for a two-step coloring process that employs a direct-dyeing colorant in separate steps:

- even coloring (Example 8)
- better affinity of the colors (column 8, lines 49-53)

The pre-treating agent containing the direct-dyeing colorant is thus employed in an identical way as in the present Claim 16. Thus the subject matter of the present Claim 16 is also not novel.

2. Inventive Step (PCT Article 33(3))

- 2.1. Document D2, which is considered to be the closest prior art, discloses (cf. point 1) a hair coloring process that attempts to achieve the same goals as the process described in the present application, in particular an even coloring, better setting of colors and the realization of stylish gold tints (see the examples in D2, which show hair coloring processes that result in hair coloring with a consistent gold tint).

The principle applied in the present application in order to achieve these goals is the same as that used in D2, namely a two-step dyeing process that employs a direct-dyeing colorant in a first step and a conventional synthetic colorant or colorant preliminary product in a second step.

The subject matter of dependent Claims 5-8, 15 and 17 differs from the method described in D2 in that further additives to improve fiber structure (Claims 6-8) or alternative oxidation agents (enzymatically catalyzed; Claim 15) are employed in

THIS PAGE BLANK (US 70)

the method or in that the compositions are employed in an alternate application form (spray) (Claims 5 and 17).

The cited dependent claims appear to contain no additional features which, combined with the features of any claim to which they refer, could make a crucial contribution to the inventiveness of the application. The features presented would be straightforward for a person skilled in the art, especially since the resulting advantages are readily foreseeable and no surprising advantages or unexpected effects that can be traced back to these features are documented in the present application.

Claims 5-8, 15 and 17 thus lack the required inventive step (PCT Article 33(3)).

2.2. In addition to the above comments, the following should be noted:

Two-step methods for coloring keratinic fibers have been known for a long time. For example, document WO-A-90/01922 (D3, cited in the present application, Annex 1) discloses a hair coloring process in which the hair is treated in a first step with an agent containing a direct-dyeing colorant and in a second step with an agent containing a natural colorant. The subject matter of the present application differs from the method described in D3 merely in that synthetic colorants (or preliminary products) are used rather than the natural colorants used in D3. With regard to feasibility and complexity, no difference between these methods (D3 and the present Claim 1) can be recognized. Even if, due to the use of natural colorants, the coloring processes described in D3 cannot meet all of the desired goals with regard to properties of distribution and color fastness, the use of synthetic colorants that can meet these goals is obvious to a person skilled in the art. Exchanging natural colorants for synthetic colorants lies within the usual practice and can be carried out according to need (color, nuance, washing fastness) by a person skilled in the art without at all exercising inventive skill.

3. **Industrial Applicability** (PCT Article 33(4))

Claims 1-17 satisfy the criterion set forth in PCT Article 33(4) because the present invention is industrially applicable as a hair dyeing method.

THIS PAGE BLANK (US 10)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/08175

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Document DE-195 22 569, which is cited in the application (page 6, last line), is not publicly available.

THIS PAGE BLANK (08 '10)

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

On the matter of the clarity of the claims and description or in response to the question of whether the full scope of the claims is supported by the description, the following should be noted:

The colorants **HC Blue 2, Basic Blue 99, Basic Red 76, Basic Brown 16 and Basic Brown 17**, which are mentioned in Claim 3, appear to be brand names. Because names of this type do not always designate exactly the same product in every country and because the composition of such commercial products can also change over the years without the name automatically changing, these brand names do not have a clear and invariable meaning and thus can lead to a lack of clarity in Claim 3 (PCT Article 6; see also PCT Guidelines, III-4.5(b)).

THIS PAGE BLANK (UB FFO)

RECEIVED
MAY 21 2002
OIPF/JCWS

VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 28 NOV 2001



WIPG

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 4420 PCT-Dr.SJ/PS	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08175	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 22/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 31/08/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK A61K7/13		
Anmelder HANS SCHWARZKOPF GMBH & CO. KG et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 7 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 19/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 26.11.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Miller, B Tel. Nr. +49 89 2399 8540 



THIS PAGE BLANK (US:70)

I. Grundlag d s Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-27 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-17 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

THIS PAGE BLANK (US 70)

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	5-8,15,17
	Nein: Ansprüche	1-4,9-14,16
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-17
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-17
	Nein: Ansprüche	

- 2. Unterlagen und Erklärungen**
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (US TO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Neuheit (Artikel 33(2) PCT)

1.1. Die vorliegende Anmeldung erfüllt nicht die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT, weil der Gegenstand des Anspruchs 1 hinsichtlich des Standes der Technik gemäß Regel 64 (1)-(3) nicht neu ist.

Die im folgenden aufgeführten Dokumente offenbaren bereits Verfahren zum Färben keratinischer Fasern, die in den Schutzbereich des vorliegenden Anspruchs 1 fallen.

- a) **US-A-5 073 174 (D1)** beschreibt einen Haarfärbeprozess, bei dem das Haar zunächst mit einem Indolfarbstoff (direktziehend) vorbehandelt wird. In einem weiteren zweiten Prozessschritt wird das Haar mittels eines synthetischen Farbstoffvorprodukts oxidativ, evtl. mittels Wasserstoffperoxid, gefärbt (Anspruch 1, siehe auch Beispiele 1-13). Die beiden eingesetzten Zusammensetzungen finden als Lotion, Gel oder als Aerosol Einsatz (Anspruch 15). Die Einwirkungsdauer beträgt jeweils 1-60 Minuten (Ansprüche 16/18).
- b) **US-A-4 425 132 (D2)** zeigt einen Haarfärbeprozess, bei dem das Haar zunächst mit einem direktziehenden Farbstoff vorbehandelt wird (Anspruch 12) und mit einem Oxidationsfarbstoff des para-Typs nachbehandelt wird (Anspruch 19).

1.2. Der Gegenstand der folgenden abhängigen Ansprüche wird ebenfalls bereits durch die Offenbarung in D1 und/oder D2 vorweggenommen, siehe z.B.:

Anspruch	Stand der Technik
2	D2: Anspruch 12
3	D2: Spalte 7, Zeilen 10-58
4	D2: Anspruch 14
9, 10	D2: Anspruch 24
11	D2: Anspruch 19
12-14	D2: Spalte 9, Zeilen 11-18, Spalten 3-6

Damit ist der Gegenstand der genannten Ansprüche nicht neu(Artikel 33(2) PCT).

THIS PAGE BLANK (USE TO)

1.3. D2 beschreibt die folgenden Vorteile für einen zweistufigen Färbeprozess, der in separaten Schritten einen direktziehenden Farbstoff einsetzt:

- gleichmäßige Färbung (Beispiel 8)
- bessere Affinität der Farben (Spalte 8, Zeilen 49-53)

Somit wird das Vorbehandlungsmittel, das den direktziehenden Farbstoff enthält, in identischer Art und Weise eingesetzt wie im vorliegenden Anspruch 16. Damit ist auch der Gegenstand des vorliegenden Anspruchs 16 nicht neu.

2. Erfinderische Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT)

2.1. Dokument D2, das als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, offenbart (vgl. Punkt 1) einen Haarfärbeprozess, der die gleichen Ziele zu erreichen versucht wie der in der vorliegenden Anmeldung vorgestellte Prozess, insbesondere eine gleichmäßige Haarfärbung, eine bessere Fixierung der Farben und die Verwirklichung von modischen goldenen Farbtönen (siehe die Beispiele in D2, die Haarfärbeprozesse zeigen, die zu Haarfärbungen mit einer einheitlichen Goldtönung führen).

Das in der vorliegenden Anmeldung angewandte Prinzip zur Erlangung dieser Ziele ist das gleiche wie das in D2 verwendete, nämlich ein zweistufiger Färbeprozess, der in einem ersten Schritt einen direktziehenden Farbstoff und in einem zweiten Schritt ein(en) herkömmliches/n synthetisches/n Farbstoff(vorprodukt) einsetzt.

Der Gegenstand der abhängigen Ansprüche 5-8, 15 und 17 unterscheidet sich von dem in D2 gezeigten Verfahren dadurch, daß weitere faserstrukturverbessernde Zusatzstoffe (Ansprüche 6-8) bzw. alternative Oxidationsmittel (enzymatisch katalysiert, Anspruch 15) in dem Verfahren eingesetzt werden oder aber dadurch, daß die Zusammensetzungen in einer alternativen Applikationsform (Spray) eingesetzt werden (Ansprüche 5 und 17).

Die genannten abhängigen Ansprüche scheinen keine weiteren Merkmale zu enthalten, die in Kombination mit Ansprüchen auf die sie sich beziehen, einen entscheidenden Beitrag zur erfinderischen Tätigkeit leisten könnten. Die aufgeführten Merkmale liegen im Rahmen dessen, was ein Fachmann aufgrund der ihm geläufigen Überlegungen zu tun pflegt, zumal die damit erreichten Vorteile ohne weiteres im voraus zu übersehen sind und keine überraschenden Vorteile oder

THIS PAGE BLANK (US 710)

unerwarteten Effekte in der vorliegenden Anmeldung belegt sind, die sich auf diese Merkmale zurückführen ließen.

Somit mangelt es den Ansprüchen 5-8, 15 und 17 an der erforderlichen erfinderischen Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT).

2.2. Zusätzlich zu den obigen Ausführungen wird auf das folgende hingewiesen:

Zweistufige Verfahren zum Färben keratinischer Fasern sind bereits seit langem bekannt. So offenbart beispielsweise das Dokument WO-A-90/01922 (D3, zitiert in der vorliegenden Anmeldung, Annex 1) ein Haarfärbeverfahren, bei dem die Haare in einem ersten Schritt mit einem Mittel, enthaltend einen direktziehenden Farbstoff, und in einem zweiten Schritt mit einem Mittel, enthaltend Naturfarbstoffe, behandelt werden. Der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung unterscheidet sich von dem in D3 vorgestellten Verfahren lediglich dadurch, daß synthetische Farbstoff(vorprodukt)e anstelle der in D3 eingesetzten Naturfarbstoffe eingesetzt werden. Bezüglich Durchführbarkeit und Komplexität ist damit kein Unterschied zwischen diesen Verfahren (D3 und vorliegenden Anspruch 1) erkennbar. Auch wenn in dem in D3 vorgestellten Verfahren aufgrund der eingesetzten Naturfarbstoffe die erhaltenen Färbungen noch nicht alle Wünsche hinsichtlich der Egalisierung und den Echtheitseigenschaften erfüllen können, so liegt der Einsatz synthetischer Farbstoffe, die diese Wünsche befriedigen können, für den Fachmann auf der Hand. Der Austausch von Naturfarbstoffen durch synthetische Farbstoffe liegt innerhalb der gängigen Praxis und wird vom Fachmann je nach Bedarf (Farbe, Nuancierung, Waschechtheit) ohne jegliches erfinderisches Zutun durchgeführt.

3. Industrielle Anwendbarkeit (Artikel 33(4) PCT)

Ansprüche 1-17 erfüllen das in Artikel 33(4) PCT genannte Kriterium, weil die vorliegende Erfindung als Haarfärbeverfahren gewerblich anwendbar ist.

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Die internationale Anmeldung weist die folgenden Mängel bezüglich Form und Inhalt auf:

Das in der Anmeldung zitierte Dokument DE 195 22 569 (Seite 6, letzte Zeile) ist nicht öffentlich zugänglich.

THIS PAGE BLANK (US:70)

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche und der Beschreibung oder zu der Frage, ob die Ansprüche im vollen Umfang von der Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

Bei den in Anspruch 3 angegebenen Farbstoffen **HC Blue 2, Basic Blue 99, Basic Red 76, Basic Brown 16 und Basic Brown 17** scheint es sich um Markennamen zu handeln. Da derartige Namen nicht immer exakt das gleiche Produkt in allen Ländern bezeichnen und sich die Zusammensetzung derartiger kommerzieller Produkte über die Jahre hinweg auch ändern können ohne daß sich dabei automatisch auch die Bezeichnung ändert, besitzen diese Markennamen keine eindeutige, unveränderliche Bedeutung und führen damit zur Unklarheit des Anspruchs 3 (Artikel 6 PCT, siehe PCT-Richtlinien, III-4.5b).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. März 2001 (08.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/15662 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/13** [DE/DE]; Zylinderbergstrasse 14, D-22457 Hamburg (DE).
HAUBOLD, Rolf-Werner [DE/DE]; Daimlerstrasse 12, D-22763 Hamburg (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/08175**
- (22) Internationales Anmeldedatum:
22. August 2000 (22.08.2000)
- (74) **Anwalt: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN**; Patente (VTP), D-40191 Düsseldorf (DE).
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (81) **Bestimmungsstaaten (national):** AU, JP, US.
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (30) **Angaben zur Priorität:**
199 41 450.5 31. August 1999 (31.08.1999) **DE**
- Veröffentlicht:**
— *Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.*
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HANS SCHWARZKOPF GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Hohenzollernring 127, D-22763 Hamburg (DE).
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): AKRAM, Mustafa**

(54) **Title: METHOD FOR COLOURING HAIR**

(54) **Bezeichnung: HAARFÄRBEVERFAHREN**

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for colouring keratin fibres. According to said method, a preparative chemical which contains at least one substantive dye is applied to the fibres in a first step and in a second step the fibres are subjected to a conventional coloration process, using at least one synthetic dye (starting product). The inventive method produces extremely uniform coloration, even in the fashionable red, copper and gold tonal ranges with excellent properties of colour fastness.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Färben keratinischer Fasern, bei dem in einem ersten Schritt ein Vorbehandlungsmittel auf die Fasern aufgetragen wird, das mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält, und in einem zweiten Schritt die Fasern einer herkömmlichen Färbung mit mindestens einem synthetischen Farbstoff (vorprodukt) unterzogen werden. Mit Hilfe dieses Verfahrens lassen sich sehr gleichmäßige Färbungen, auch im Bereich modischer Rot-, Kupfer- und Goldnuancen, mit hervorragenden Echtheitseigenschaften erzielen.

WO 01/15662 A2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

„Haarfärbeverfahren“

Die vorliegende Erfindung betrifft ein zweistufiges Verfahren zum Färben keratinischer Fasern sowie die Verwendung eines speziellen Vorbehandlungsmittels in einem derartigen Verfahren.

Zubereitungen zum Tönen und Färben von Haaren sind ein wichtiger Typ von kosmetischen Mitteln. Sie können dazu dienen, die natürliche Haarfarbe gemäß den Wünschen der entsprechenden Person leicht oder stärker zu nuancieren, eine gänzlich andere Haarfarbe zu erzielen oder unerwünschte Farbtöne, wie beispielsweise Grautöne, zu überdecken. Übliche Haarfärbemittel werden, je nach gewünschter Farbe bzw. Dauerhaftigkeit der Färbung, entweder auf Basis von Oxidationsfarbstoffen oder auf Basis von direktziehenden Farbstoffen formuliert. Häufig werden auch Kombinationen von Oxidationsfarbstoffen und direktziehenden Farbstoffen zur Erzielung spezieller Nuancen eingesetzt.

Färbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen führen zu brillanten und dauerhaften Farbtönen. Sie bedingen allerdings den Einsatz starker Oxidationsmittel wie beispielsweise Wasserstoffperoxid-Lösungen. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehrerer Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

Färbemittel auf der Basis direktziehender Farbstoffe kommen ohne Oxidationsmittel aus und können bei pH-Werten im Bereich des Neutralpunktes formuliert werden. Ein wesentlicher Nachteil der Färbemittel auf Basis direktziehender Farbstoffe ist die geringe Waschechtheit der erzielten Färbungen. Das Aufziehvermögen der Farbstoffmoleküle auf das Haar sowie der Glanz der gefärbten Haaren können in vielen Fällen ebenfalls nicht voll befriedigen.

Dennoch vermögen diese Färbemethoden des Standes der Technik noch nicht vollständig zu überzeugen. Häufig entsteht bei Färbungen, insbesondere bei den sogenannten Modenuancen im Rot-, Kupfer- und Goldbereich, ein ungleichmäßiger Farbeindruck, und die Haare weisen in den Spitzen einen Verlust von Brillanz auf. Diese Unregelmäßigkeiten der Färbung resultieren aus dem unterschiedlichen Pflegezustand der Haare in den frisch nachgewachsenen Teilen und den gegebenenfalls bereits durch frühere Behandlungen oder Umwelteinflüsse poröseren Spitzen. Daher war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Färbeverfahren für keratinische Fasern bereitzustellen, das die oben genannten Nachteile nicht aufweist und zu Färbungen mit hervorragenden Echtheitseigenschaften führt.

Es wurde nun überraschender Weise gefunden, daß sehr gleichmäßige Färbungen, auch im Bereich modischer Rot-, Kupfer- und Goldnuancen, mit hervorragenden Echtheitseigenschaften erzielt werden können, wenn die Fasern in einem ersten Schritt mit einem Vorbehandlungsmittel, enthaltend direktziehende Farbstoffe, behandelt werden und in einem zweiten Schritt einer herkömmlichen Färbung mit mindestens einem synthetischen Farbstoff(vorprodukt) unterzogen werden.

Zweistufige Verfahren zum Färben keratinischer Fasern sind bereits seit langem bekannt. So offenbart beispielsweise die WO-90/01922-A1 ein Haarfärbeverfahren, bei dem die Haare in einem ersten Schritt mit einem Mittel, enthaltend einen direktziehenden Farbstoff, und in einem zweiten Schritt mit einem Mittel, enthaltend Naturfarbstoffe, behandelt werden. Dieser Schrift sind aber keinerlei Hinweise auf die Vorzüge des hier beanspruchten Verfahrens zu entnehmen. Häufig waren derartige Verfahren aber sehr komplex und konnten nur vom Spezialisten durchgeführt werden. Ferner konnten die mit diesem Verfahren erhaltenen Färbungen noch nicht alle Wünsche hinsichtlich der Egalisierung und der Echtheitseigenschaften erfüllen.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein zweistufiges Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern, bei dem in einem ersten Schritt die Fasern mit einem Vorbehandlungsmittel, enthaltend mindestens einen direktziehenden Farbstoff, und in einem zweiten Schritt mit einem herkömmlichen Färbemittel mit mindestens einem synthetischen Farbstoff(vorprodukt) behandelt werden.

Unter Keratinfasern sind dabei Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen.

Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, Basic Yellow 57, Acid Yellow 1 (CI 10316), Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 2, Basic Red 76, Acid Red 87 (CI 45380), HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 7, Basic Blue 99, FD&C Green 3 (CI 42053), D&C Green No. 8 (CI 59040), HC Violet 1, Basic Violet 14, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Acid Black 52, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Bis-(β -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, Natriumpikramat, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

Obwohl das Vorbehandlungsmittel prinzipiell alle direktziehenden Farbstoffe enthalten kann, haben sich, insbesondere wenn die Färbung der zweiten Stufe oxidativ erfolgt, Nitrobenzolderivate, basische direktziehende Farbstoffe und Triphenylmethanderivate als besonders geeignet erwiesen. Besonders bevorzugte Farbstoffe sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung 3-Nitro-4-aminophenol, 4-(3'-Hydroxypropylamino)-3-nitrophenol (HC Red BN), 1,4-Bis-(β -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 1-(β -Hydroxyethylamino)-2-nitro-4-aminobenzol (HC Red No. 3), 1-(β -Hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 4-(β -Hydroxyethylamino)-3-nitrophenol, HC Blue 2, Basic Blue 99, Basic Red 76, Basic Brown 16 und Basic Brown 17.

Die erfindungsgemäßen Vorbehandlungsmittel enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,001 bis 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,005 und 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Vorbehandlungsmittel.

Das erfindungsgemäße Vorbehandlungsmittel enthält die direktziehenden Farbstoffe in einem geeigneten wasserhaltigen Träger. Zusätzlich können die Vorbehandlungsmittel weitere organische Lösemittel, wie beispielsweise Methoxybutanol, Benzylalkohol, Isopropylalkohol, Ethyldiglykol oder 1,2-Propylenglykol, enthalten. Bevorzugt sind dabei alle wasserlöslichen organischen Lösemittel.

Erfindungsgemäße Träger sind weiterhin Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z.B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Obwohl einer Formulierung des Vorbehandlungsmittels in einer der genannten Formen nichts entgegensteht, hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als besonders vorteilhaft hinsichtlich der erzielbaren Gleichmäßigkeit der Färbung und der einfacheren Handhabbarkeit erwiesen, wenn das Vorbehandlungsmittel als Spray formuliert wird.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist eine Formulierung als Treibmittel-freies Pumpspray. Gleichwohl können diese Zubereitungen auch als treibmittelhaltige Mittel formuliert werden. Prinzipiell können dabei als Treibmittel alle auf dem Gebiet der Kosmetik verwendeten, verflüssigbaren Gase sowie Luft eingesetzt werden. Dazu zählen beispielsweise niedere Alkane, Dimethylether sowie Fluorchlor- und Fluorkohlenwasserstoffe. Bevorzugt werden das oder die Treibmittel so gewählt, daß die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch über längere Zeiten bei den für Kosmetika üblichen Lagerbedingungen stabile homogene Gemische bilden. Bevorzugte Treibmittel sind niedere Alkane, insbesondere Propan, Butan, Isobutan, sowie Mischungen dieser Alkane.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten die Treibmittel bevorzugt in Mengen von 1 – 20 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 2 – 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Vorbehandlungsmittel neben den direktziehenden Farbstoffen einen faserstrukturverbessernden Wirkstoff. Beispiele für faserstrukturverbessernde Wirkstoffe stellen Panthenol und seine physiologisch verträglichen Derivate dar. Solche Derivate sind

insbesondere die Ester und Ether des Panthenols sowie kationisch derivatisierte Panthenole. Einzelne Vertreter sind beispielsweise das Panthenoltriacetat, der Panthenolmonoethylether und dessen Monoacetat sowie die in der WO 92/13829 offenbarten kationischen Panthenolderivate. Panthenol ist innerhalb dieser Gruppe bevorzugt.

Eine weitere geeignete Gruppe von faserstrukturverbessernden Wirkstoffen sind Pflanzenextrakte.

Üblicherweise werden diese Extrakte durch Extraktion der gesamten Pflanze hergestellt. Es kann aber in einzelnen Fällen auch bevorzugt sein, die Extrakte ausschließlich aus Blüten und/oder Blättern der Pflanze herzustellen.

Hinsichtlich der erfindungsgemäß verwendbaren Pflanzenextrakte wird insbesondere auf die Extrakte hingewiesen, die in der auf Seite 44 der 3. Auflage des Leitfadens zur Inhaltsstoffdeklaration kosmetischer Mittel, herausgegeben vom Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. (IKW), Frankfurt, beginnenden Tabelle aufgeführt sind.

Erfindungsgemäß sind vor allem die Extrakte aus Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, grünem Tee, Ginseng und Ingwerwurzel bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind die Extrakte aus Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Hauhechel, Meristem, grünem Tee, Ginseng und Ingwerwurzel.

Ganz besonders für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet sind die Extrakte aus Mandel, Aloe Vera, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone und grünem Tee.

Als Extraktionsmittel zur Herstellung der genannten Pflanzenextrakte können Wasser, Alkohole sowie deren Mischungen verwendet werden. Unter den Alkoholen sind dabei niedrigere Alkohole wie Ethanol und Isopropanol, insbesondere aber mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol und Propylenglykol, sowohl als alleiniges Extraktionsmittel als auch in Mischung mit Wasser, bevorzugt. Pflanzenextrakte auf Basis von Wasser/Propylenglykol im Verhältnis 1:10 bis 10:1 haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Die Pflanzenextrakte können erfindungsgemäß sowohl in reiner als auch in verdünnter Form eingesetzt werden. Sofern sie in verdünnter Form eingesetzt werden, enthalten sie üblicherweise ca. 2 - 80 Gew.-% Aktivsubstanz und als Lösungsmittel das bei ihrer Gewinnung eingesetzte Extraktionsmittel oder Extraktionsmittelgemisch.

Weiterhin kann es bevorzugt sein, in den erfindungsgemäßen Mitteln Mischungen aus mehreren, insbesondere aus zwei, verschiedenen Pflanzenextrakten einzusetzen.

Ebenfalls erfindungsgemäß als faserstrukturverbessernde Wirkstoffe bevorzugt sind Honigextrakte. Diese Extrakte werden in analoger Weise zu den Pflanzenextrakten gewonnen und enthalten üblicherweise 1 - 10 Gew.-%, insbesondere 3 - 5 Gew.-%, Aktivsubstanz. Wasser/Propylenglykol-Mischungen können auch hier bevorzugte Extraktionsmittel sein.

Weitere faserstrukturverbessernde Wirkstoffe sind Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein-, Mandelprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate. Ebenfalls faserstrukturverbessernde Wirkstoffe sind Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose.

Auch gewisse Aminosäuren sind in Rahmen der vorliegenden Erfindung als haarstrukturverbessernde Wirkstoffe einsetzbar. Beispiele sind die in der DE-195 22 569,

auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, beschriebenen Aminosäuren Serin, Threonin und Tyrosin. Serin ist ein besonders bevorzugter faserstrukturverbessernder Wirkstoff.

Die erfindungsgemäßen Vorbehandlungsmittel können weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Vorbehandlungsmittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslichmachende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,

- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykoether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C_8 - C_{22} -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-COO^{(-)}$ - oder $-SO_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8-18} -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-COOH$ - oder $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-

Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C₁₂₋₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C₈₋₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller:

General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil[®]-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid[®]S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex[®] vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkyl-ammoniummethosulfate sowie die unter dem Warenzeichen Dehyquart[®] vertriebenen Produkte wie Dehyquart[®] AU-46 und Dehyquart[®] L-80. Die Esterquats sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Tenside.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat[®]100 dar, gemäß INCI-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren

verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert-Butyl-acrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kepheline, sowie Silikonöle,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,

- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Antioxidantien.

Die Einwirkzeit des Vorbehandlungsmittels unterliegt keinerlei Beschränkungen. Es hat sich aber als vorteilhaft erwiesen, wenn die Einwirkzeit zwischen 1 und 30 Minuten, insbesondere zwischen 1 und 10 Minuten, ganz besonders bevorzugt zwischen 3 und 5 liegt. Auch wenn prinzipiell vor der herkömmlichen Haarfärbung im zweiten Schritt keine Zwischenbehandlung erforderlich ist, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn nach der Einwirkzeit überschüssige Flüssigkeit vor der Anwendung des zweiten Haarfärbemittels abgetupft, abgestreift oder abgetrocknet wird.

Die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel werden bevorzugt derart formuliert, daß sie einen pH-Wert zwischen 3 und 9, bevorzugt zwischen 4 und 8, ganz besonders bevorzugt zwischen 4 und 5 aufweisen. Zur Einstellung des pH-Wertes können alle in der Kosmetik zu diesem Zwecke eingesetzten Säuren und Alkalisierungsmittel zum Einsatz kommen.

Der Begriff herkömmliche Färbung mit mindestens einem synthetischen Farbstoff(vorprodukt) im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt dabei alle dem Fachmann bekannten Verfahren, bei denen auf das Haar ein Färbemittel aufgebracht wird und dieses entweder für eine Zeit zwischen wenigen Minuten und ca. 45 Minuten auf dem Haar belassen und anschließend mit Wasser oder einem tensidhaltigen Mittel ausgespült wird oder ganz auf dem Haar belassen wird. Es wird in diesem Zusammenhang ausdrücklich auf die bekannten Monographien, z. B. Kh. Schrader,

Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen, die das entsprechende Wissen des Fachmannes wiedergeben.

Die Zusammensetzung des herkömmlichen Färbemittels unterliegt keinen prinzipiellen Einschränkungen.

Als synthetische Farbstoff(vorprodukt)e können

- Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- und Kuppler-Typ,
- synthetische direktziehende Farbstoffe und
- Vorstufen naturanaloger Farbstoffe, wie Indol- und Indolin-Derivate,

sowie Mischungen von Vertretern einer oder mehrerer dieser Gruppen eingesetzt werden.

Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler-Typ werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt. Geeignete Entwicklerkomponenten sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxymethylamino-4-amino-phenol, Bis-(4-aminophenyl)amin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 4-Amino-2-((diethylamino)-methyl)-phenol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptan, 1,3-Bis(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan sowie 4,5-Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 931 bzw. WO 94/08970 wie z. B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol. Besonders vorteilhafte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin.

Die Entwicklerkomponenten p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol und 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin haben sich als besonders bevorzugt, insbesondere zur Erzielung der Modenuancen, erwiesen.

Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kuppler-Typ werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Beispiele für solche Kupplerkomponenten sind m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, 5-(3-Hydroxypropylamino)-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetylamino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-(Ethylamino)-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,

- o-Aminophenol und dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,
- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,
- Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
- Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,

- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Aminobenzomorpholin,
- Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
- Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol.

Besonders geeignete Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Di-(β -hydroxyethylamino)-toluol und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

Ganz besonders bevorzugte Kupplerkomponenten, insbesondere zur Erzielung der modernen Nuancen in Rotbereich sind 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,6-Di-(β -hydroxyethylamino)-toluol, 2-Methylresorcin und 1-Naphthol.

Die Entwickler-/Kupplerkombination 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und 2-Methylresorcin ist besonders bevorzugt zur Erzielung rötlicher Nuancen.

Hinsichtlich der erfindungsgemäß geeigneten direktziehenden Farbstoffe sei an dieser Stelle auf die obigen Ausführungen verwiesen.

Zur weiteren Nuancierung können neben dem synthetischen Farbstoff(vorprodukt) auch in der Natur vorkommende direktziehende Farbstoffe, wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel, eingesetzt werden.

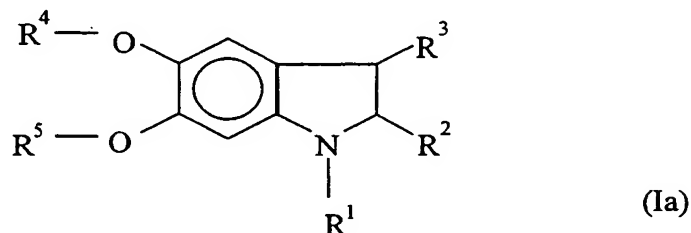
Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe „Dermatology“ (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Sowohl die Oxidationsfarbstoffvorprodukte als auch die direktziehenden Farbstoffe sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Als Vorstufen naturanaloger Farbstoffe werden bevorzugt solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe.

Besonders gut als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe geeignet sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (Ia),



in der unabhängig voneinander

R^1 steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine C_1 - C_4 -Hydroxy-alkylgruppe,

R^2 steht für Wasserstoff oder eine $-COOH$ -Gruppe, wobei die $-COOH$ -Gruppe auch als Salz mit einem

physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,

R^3 steht für Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe,

R^4 steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine Gruppe $-CO-R^6$, in der

R^6 steht für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, und

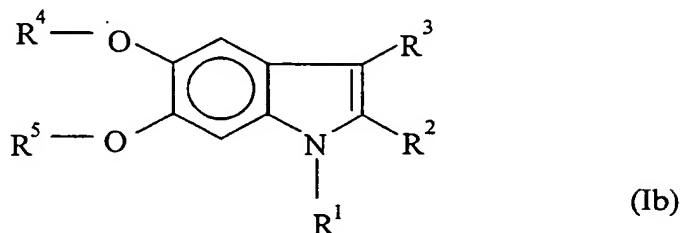
R^5 steht für eine der unter R^4 genannten Gruppen,

sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indolins sind das 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure sowie das 6-Hydroxyindolin, das 6-Aminoindolin und das 4-Aminoindolin.

Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere das 5,6-Dihydroxyindolin.

Als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe hervorragend geeignet sind weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (Ib),



in der unabhängig voneinander

R^1 steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe,

R^2 steht für Wasserstoff oder eine $-COOH$ -Gruppe, wobei die $-COOH$ -Gruppe auch als Salz mit einem

physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,

R^3 steht für Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe,

R^4 steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine Gruppe $-CO-R^6$, in der

R^6 steht für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, und

R^5 steht für eine der unter R^4 genannten Gruppen,

sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indols sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Innerhalb dieser Gruppe hervorzuheben sind N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol sowie insbesondere das 5,6-Dihydroxyindol.

Die Indolin- und Indol-Derivate können in den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochlor-

ride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden. Die Indol- oder Indolin-Derivate sind in diesen üblicherweise in Mengen von 0,05-10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-5 Gew.-% enthalten.

Bei der Verwendung von Farbstoff-Vorstufen vom Indolin- oder Indol-Typ kann es bevorzugt sein, diese zusammen mit mindestens einer Aminosäure und/oder mindestens einem Oligopeptid einzusetzen. Bevorzugte Aminosäuren sind Aminocarbonsäuren, insbesondere α -Aminocarbonsäuren und ω -Aminocarbonsäuren. Unter den α -Aminocarbonsäuren sind wiederum Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin besonders bevorzugt. Eine ganz besonders bevorzugte Aminosäure ist Arginin, insbesondere in freier Form, aber auch als Hydrochlorid eingesetzt.

Haarfärbemittel, insbesondere wenn die Ausfärbung oxidativ, sei es mit Luftsauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid, erfolgt, werden üblicherweise schwach sauer bis alkalisch, d. h. auf pH-Werte im Bereich von etwa 5 bis 11, eingestellt. Zu diesem Zweck enthalten die Färbemittel Alkalisierungsmittel, üblicherweise Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Ammoniak oder organische Amine. Bevorzugte Alkalisierungsmittel sind Monoethanolamin, Monoisopropanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methylbutanol und Triethanolamin sowie Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide. Insbesondere Monoethanolamin, Triethanolamin sowie 2-Amino-2-methylpropanol und 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol sind im Rahmen dieser Gruppe bevorzugt. Auch die Verwendung von ω -Aminosäuren wie ω -Aminocapronsäure als Alkalisierungsmittel ist möglich.

Erfolgt die Ausbildung der eigentlichen Haarfarben im Rahmen eines oxidativen Prozesses, so können übliche Oxidationsmittel wie insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat verwendet werden. Die Oxidation mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel kann allerdings bevorzugt sein. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen, wobei die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden als auch zur Verstärkung der Wirkung einer geringen Menge vorhandener Oxidationsmittel.

So können die Enzyme (Enzymklasse 1: Oxidoreduktasen) Elektronen aus geeigneten Entwicklerkomponenten (Reduktionsmittel) auf Luftsauerstoff übertragen. Bevorzugt sind dabei Oxidasen wie Tyrosinase und Laccase aber auch Glucoseoxidase, Uricase oder Pyruvatoxidase. Weiterhin sei das Vorgehen genannt, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels dann unmittelbar vor dem Färben der Haare mit der Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C, bevorzugt bei der Temperatur der Kopfhaut, liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 5 bis 45, insbesondere 15 bis 30, Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Insbesondere bei schwer färbbarem Haar kann die Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten ohne vorherige Vermischung mit der Oxidationskomponente auf das Haar aufgebracht werden. Nach einer Einwirkdauer von 20 bis 30 Minuten wird dann - gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung - die Oxidationskomponente aufgebracht. Nach einer weiteren Einwirkdauer von 10 bis 20 Minuten wird dann gespült und gewünschtenfalls nachshampooiert. Bei dieser Ausführungsform wird gemäß einer ersten Variante, bei der das vorherige Aufbringen der Farbstoffvorprodukte eine bessere Penetration in das Haar bewirken soll, das entsprechende Mittel auf einen pH-Wert von etwa 4 bis 7 eingestellt. Gemäß einer zweiten Variante wird zunächst eine Luftoxidation angestrebt, wobei das aufgebrachte Mittel bevorzugt einen pH-Wert von 7 bis 10 aufweist. Bei der anschließenden beschleunigten Nachoxidation kann die Verwendung von sauer eingestellten Peroxidisulfat-Lösungen als Oxidationsmittel bevorzugt sein.

Unabhängig davon, welches der oben genannten Vorgehen im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens gewählt wird, kann die Ausbildung der Färbung dadurch unterstützt und gesteigert werden, daß dem Mittel bestimmte Metallionen zugesetzt werden. Solche Metallionen sind beispielsweise Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Li^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Al^{3+} . Besonders geeignet sind dabei Zn^{2+} , Cu^{2+} und Mn^{2+} . Die Metallionen können prinzipiell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflußt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines Vorbehandlungsmittels, enthaltend mindestens einen direktziehenden Farbstoff, in Rahmen einer Haarfärbung zur Erzielung einer gleichmäßigen Färbung.

In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Gegenstandes der Erfindung ist das Vorbehandlungsmittel als Spray konfektioniert. Zur weiteren Ausgestaltung sei auf die obigen Ausführungen verwiesen.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der vorliegenden Erfindung näher erläutern.

Beispiele

Alle Mengenangaben in den folgenden Beispielen sind, soweit nichts anderes vermerkt ist, Gewichtsteile.

Beispiel 1

Bei einer Versuchsperson mit dunkelblonden Haaren mit stark porösen Spitzen wurde die Frisur durch einen Mittelscheitel in eine linke und eine rechte Hälfte geteilt.

Die linke Seite wurde wie folgt behandelt:

Die porösen Haarspitzen wurden mit ca. 15g der Formulierung A1 eingesprüht. Nach einer Einwirkzeit von 8 Minuten bei 25°C wurde die gesamte Haarlänge mit einer Mischung aus 30g der Formulierung B1 und 30g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung behandelt. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 25 °C wurden die Haare mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

Die rechte Seite wurde wie folgt behandelt:

Die gesamte Haarlänge wurde mit einer Mischung aus 30 g der Formulierung B und 30 g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung behandelt. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 25°C wurden die Haare mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

Ergebnis :

Die linke Seite zeigte eine von dem Ansatz bis zur Spitze gleichmäßige und intensive Rotfärbung.

Die rechte Seite zeigte eine weniger gleichmäßige und weniger intensive Rotfärbung.

Haltbarkeitsversuch:

Die Kopfhaare wurden beidseitig 12 Tage lang täglich mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen. Das Ergebnis zeigte, daß der Farbabtrag auf der rechten Seite stärker ist als auf der linken Seite.

Formulierung A1

Natrosol® 250 HR ¹	0,2
Dehyquart® L-80 ²	0,3
Panthenol	0,1
p-Hydroxybenzoesäuremethylester	0,03
p-Hydroxybenzoesäurepropylester	0,03
Methoxybutanol	2,0
4-Hydroxypropylamino-3-nitrophenol	0,2
Basic Red 76	0,2
Wasser	ad 100

¹ Hydroxyethylcellulose (Fa. Hercules)

² Bis(Cocoyl)ethyl-hydroxyethyl-methyl-ammonium-Methosulfat (INCI-Bezeichnung: Dicocoylethyl hydroxyethylmonium methosulfate, propylene glycol; Henkel)

Formulierung B1

Ammoniumcarbopol-Lösung, 1%ig in Wasser ³	17,25
Ammoniumrohagiltlösung, 6%ig in Wasser ⁴	5,25
Oleth-7 ⁵	5,70
Kaliumoleinseife, 12,5%ig in Wasser	3,45
Plantaren® 2000 ⁶	0,53
Titandioxid Anatas, Typ AS 05	0,48
Cetiol® V ⁷	3,45
Cetylalkohol	16,80
Glycerinmonostearat NSE ⁸	2,85
Phospholipid EFA ⁹	0,85
Tetrasodium EDTA	0,46
Kieselsäure, hochdisperses, pyrogen	0,11
p-Toluyldiamin	0,1
2,4,5,6- Tetraaminopyrimidin	1,5
2-Methylresorcin	0,8
2-Amino-3-hydroxypyridin	0,05
HC Red BN	0,8
HC Red 3	0,1
Methoxybutanol	1,43
Ammoniak, 25%ig im Wasser	ad pH 10,0
Ascorbinsäure	0,1
Cetyltrimethylammoniumbromid	0,5
Parfüm	0,43
Wasser	ad 100,00

³ Lösung eines Ammoniumsalzes eines Methacrylsäure-Methylacrylat-Copolymeren (INCI-Bezeichnung: Ammonium Polyacrylate) (Röhm GmbH)

⁴ Lösung eines Ammoniumsalzes eines Acrylsäure-Polymeren (INCI-Bezeichnung: Ammonium Acrylates Copolymer) (Goodrich)

⁵ Oleylalkohol mit 7 EO-Einheiten (Henkel)

- ⁶ C₈₋₁₆-Alkyl-1,4-Polyglucosid (ca. 51% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Decyl Glucoside) (Henkel)
- ⁷ Ölsäuredecylester (INCI-Bezeichnung: Decyl Oleate) (Henkel)
- ⁸ (INCI-Bezeichnung: Glyceryl Stearate) (Oleofina)
- ⁹ ca. 30% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Linoleamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate (Mona)

Beispiel 2

Bei einer Versuchsperson mit mittelblonden Haaren mit stark porösen Spitzen wurde die Frisur durch einen Mittelscheitel in eine linke und eine rechte Hälfte geteilt.

Die linke Seite wurde wie folgt behandelt:

Die porösen Haarspitzen wurden mit ca. 10 g der Formulierung A2 eingesprüht. Nach einer Einwirkzeit von 7 Minuten bei 25°C wurde die gesamte Haarlänge mit einer Mischung aus 30g der Formulierung B2 und 30g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung behandelt. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 25 °C wurden die Haare mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

Die rechte Seite wurde wie folgt behandelt:

Die gesamte Haarlänge wurde mit einer Mischung aus 30g der Formulierung B2 und 30g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung behandelt. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 25°C wurden die Haare mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

Ergebnis :

Die linke Seite zeigte eine von dem Ansatz bis zur Spitze gleichmäßige und intensive Kupferfärbung.

Die rechte Seite zeigte eine weniger gleichmäßige und weniger intensive Kupferfärbung.

Haltbarkeitsversuch:

Die Kopfhaare wurden beidseitig 12 Tage lang täglich mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen. Das Ergebnis zeigte, daß der Farbabtrag auf der rechten Seite stärker ist als auf der linken Seite.

Formulierung A2

Natrosol® 250 HR	0,2
Dehyquart® L-80	0,3
Panthenol	0,1
p-Hydroxybenzoesäuremethylester	0,03
p-Hydroxybenzoesäurepropylester	0,03
Methoxybutanol	2,
3-Nitro-4-aminophenol	0,2
Wasser	ad 100

Formulierung B2

Ammoniumcarbopol-Lösung, 1%ig in Wasser	17,25
Ammoniumrohagiltlösung, 6%ig in Waser	5,25
Oleth-7	5,70
Kaliummoleinseife, 12,5%ig in Wasser	3,45
Plantaren® 2000	0,53
Titandioxid Anatas, Typ AS 05	0,48
Cetiol® V	3,45
Cetylalkohol	16,80
Glycerinmonostearat NSE	2,85
Phospholipid EFA	0,85
Tetrasodium EDTA	0,46
Kieselsäure, hochdisperses, pyrogen	0,11
p-Toluyldiamin	0,4
2-Amino-3-hydroxypyridin	0,1
3-Methyl-4-aminophenol	0,3
Resorcin	0,06
2-Methylresorcin	0,04
2-Hydroxy-4-aminotoluol	0,2
Methoxybutanol	1,43
Ammoniak, 25%ig im Wasser	ad pH 10,0
Ascorbinsäure	0,1
Cetyltrimethylammoniumbromid	0,5
Parfüm	0,43
Wasser	ad 100,00

Beispiel 3

Bei einer Versuchsperson mit hellblonden Haaren mit stark porösen Spitzen wurde die Frisur durch einen Mittelscheitel in eine linke und eine rechte Hälfte geteilt.

Die linke Seite wurde wie folgt behandelt:

Die porösen Haarspitzen wurden mit ca. 7g der Formulierung A3 eingesprüht. Nach einer Einwirkzeit von 5 Minuten wurde die gesamte Haarlänge mit einer Mischung aus 30g der Formulierung B3 und 30g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung behandelt. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 25 °C wurden die Haare mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

Die rechte Seite wurde wie folgt behandelt:

Die gesamte Haarlänge wurde mit einer Mischung aus 30g der Formulierung B3 und 30g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung behandelt. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 25°C wurden die Haare mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

Ergebnis :

Die linke Seite zeigte eine intensive von dem Ansatz bis zur Spitze gleichmäßige und intensive Goldfärbung.

Die rechte Seite zeigte eine weniger gleichmäßige und weniger intensive Goldfärbung.

Haltbarkeitsversuch:

Die Kopfhare wurden beidseitig 12 Tage lang täglich mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen. Das Ergebnis zeigte, daß der Farbabtrag auf der rechten Seite stärker ist als auf der linken Seite.

Formulierung A3

Natrosol® 250 HR	0,2
Dehyquart® L-80	0,3
Panthenol	0,1
p-Hydroxybenzoesäuremethylester	0,03
p-Hydroxybenzoesäurepropylester	0,03
Methoxybutanol	2,0
HC Red 3	0,1
HC Yellow No.2	0,2
Wasser	ad 100

Formulierung B3

Ammoniumcarbopol-Lösung, 1%ig in Wasser	17,25
Ammoniumrohagiltlösung, 6%ig in Waser	5,25
Oleth-7	5,70
Kaliumoleinseife, 12,5%ig in Wasser	3,45
Plantaren® 2000	0,53
Titandioxid Anatas, Typ AS 05	0,48
Cetiol® V	3,45
Cetylalkohol	16,80
Glycerinmonostearat NSE	2,85
Phospholipid EFA	0,85
Tetrasodium EDTA	0,46
Kieselsäure, hochdisperses, pyrogen	0,11
p-Toluylendiamin	0,5
2-Methylresorcin	0,2
Resorcin	0,05
2-Amino-3-hydroxypyridin	0,05
m-Aminophenol	0,02
4-Chlorresorcin	0,05
Methoxybutanol	1,43
Ammoniak, 25%ig im Wasser	ad pH 10,0
Ascorbinsäure	0,1
Cetyltrimethylammoniumbromid	0,5
Parfüm	0,43
Wasser	ad 100,00

Ansprüche

1. Verfahren zum Färben keratinischer Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Schritt ein Vorbehandlungsmittel auf die Fasern aufgetragen wird, das mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält, und in einem zweiten Schritt die Fasern einer herkömmlichen Färbung mit mindestens einem synthetischen Farbstoff(vorprodukt) unterzogen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der direktziehende Farbstoff des Vorbehandlungsmittels ausgewählt ist aus den Nitrobenzolderivaten, den basischen direktziehenden Farbstoffen und den Triphenylmethanderivaten.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der direktziehende Farbstoff ausgewählt ist aus 3-Nitro-4-aminophenol, 4-(3'-Hydroxypropylamino)-3-nitrophenol, 1,4-Bis-(β -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 1-(β -Hydroxyethylamino)-2-nitro-4-aminobenzol, 1-(β -Hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol, 4-(β -Hydroxyethylamino)-3-nitrophenol, HC Blue 2, Basic Blue 99, Basic Red 76, Basic Brown 16 und Basic Brown 17.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorbehandlungsmittel die direktziehenden Farbstoffe in Mengen zwischen 0,001 und 20, bevorzugt zwischen 0,005 und 5, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, bezogen auf das Vorbehandlungsmittel, enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorbehandlungsmittel als Spray formuliert ist.
6. Verfahren nach einem Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorbehandlungsmittel einen faserstrukturverbessernden Wirkstoff enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der faserstrukturverbessernde Wirkstoff ausgewählt ist aus der Gruppe, die von Panthenol, physiologisch verträglichen Panthenol-Derivaten, Pflanzenextrakten und Honig gebildet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der faserstrukturverbessernde Wirkstoff Panthenol ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorbehandlungsmittel zwischen 1 und 30 Minuten, insbesondere zwischen 1 und 10 Minuten, ganz besonders bevorzugt zwischen 3 und 5 Minuten auf dem Haar belassen wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Vorbehandlungsmittels zwischen 3 und 9, bevorzugt zwischen 4 und 8, ganz besonders bevorzugt zwischen 4 und 5 liegt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die herkömmliche Färbung eine oxidative Färbung ist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten Schritt ein Mittel auf die Fasern aufgetragen wird, das als synthetisches Farbstoffvorprodukt mindestens eine Entwicklerkomponente ausgewählt aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol und 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten Schritt ein Mittel auf die Fasern aufgetragen wird, das mindestens eine Kupplerkomponente, ausgewählt aus 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,6-Di-(β -hydroxyethylamino)-toluol, 2-Methylresorcin und 1-Naphthol, enthält.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die oxidative Haarfärbung mit Wasserstoffperoxid erfolgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die oxidative Haarfärbung enzymatisch katalysiert ist.
16. Verwendung eines Vorbehandlungsmittels, enthaltend mindestens einen direktziehenden Farbstoff, in Rahmen einer Haarfärbung zur Erzielung einer gleichmäßigen Färbung.

17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorbehandlungsmittel als Spray konfektioniert ist.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. März 2001 (08.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/15662 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/13

HAUBOLD, Rolf-Werner [DE/DE]; Daimlerstrasse 12,
D-22763 Hamburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08175

(74) Anwalt: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT
AUF AKTIEN; Patente (VTP), D-40191 Düsseldorf (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. August 2000 (22.08.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 41 450.5 31. August 1999 (31.08.1999) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): HANS SCHWARZKOPF GMBH & CO. KG
[DE/DE]; Hohenzollernring 127, D-22763 Hamburg (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 4. Oktober 2001

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): AKRAM, Mustafa
[DE/DE]; Zylberbergstrasse 14, D-22457 Hamburg (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR COLOURING HAIR

(54) Bezeichnung: HAARFÄRBEVERFAHREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for colouring keratin fibres. According to said method, a preparative chemical which contains at least one substantive dye is applied to the fibres in a first step and in a second step the fibres are subjected to a conventional coloration process, using at least one synthetic dye (starting product). The inventive method produces extremely uniform coloration, even in the fashionable red, copper and gold tonal ranges with excellent properties of colour fastness.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Färben keratinischer Fasern, bei dem in einem ersten Schritt ein Vorbehandlungsmittel auf die Fasern aufgetragen wird, das mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält, und in einem zweiten Schritt die Fasern einer herkömmlichen Färbung mit mindestens einem synthetischen Farbstoff (vorprodukt) unterzogen werden. Mit Hilfe dieses Verfahrens lassen sich sehr gleichmäßige Färbungen, auch im Bereich modischer Rot-, Kupfer- und Goldnuancen, mit hervorragenden Echtheitseigenschaften erzielen.

WO 01/15662 A3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/08175

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 073 174 A (C.VAYSSIE E.A.) 17 December 1991 (1991-12-17) claims 1,5-9,11,15,16 ---	1,4,5, 9-17
X	US 4 425 132 A (J.F.GROLLIER, C.FOURCADIER) 10 January 1984 (1984-01-10) claims 12,14,19,24,25 column 2, line 36-51 column 3, line 10 -column 6, line 48 column 7, line 15 -column 9, line 31 -----	1-5,9-17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 April 2001

Date of mailing of the international search report

07/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Peeters, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Section on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08175

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5073174	A	17-12-1991	FR 2649887 A	25-01-1991
			AT 94751 T	15-10-1993
			CA 2021731 A	22-01-1991
			DE 69003496 D	28-10-1993
			DE 69003496 T	20-01-1994
			EP 0416962 A	13-03-1991
			JP 2963737 B	18-10-1999
			JP 3058917 A	14-03-1991
US 4425132	A	10-01-1984	FR 2421607 A	02-11-1979
			BE 875342 A	05-10-1979
			CA 1142856 A	15-03-1983
			CH 642255 A	13-04-1984
			DE 2913755 A	11-10-1979
			GB 2018302 A, B	17-10-1979
			IT 1117647 B	17-02-1986
			JP 55006571 A	18-01-1980

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Intern Aktenzeichen

PCT/EP 00/08175

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 073 174 A (C.VAYSSIE E.A.) 17. Dezember 1991 (1991-12-17) Ansprüche 1,5-9,11,15,16	1,4,5, 9-17
X	US 4 425 132 A (J.F.GROLLIER, C.FOURCADIER) 10. Januar 1984 (1984-01-10) Ansprüche 12,14,19,24,25 Spalte 2, Zeile 36-51 Spalte 3, Zeile 10 -Spalte 6, Zeile 48 Spalte 7, Zeile 15 -Spalte 9, Zeile 31	1-5,9-17

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. April 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Peeters, J

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08175

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5073174 A	17-12-1991	FR 2649887 A	25-01-1991
		AT 94751 T	15-10-1993
		CA 2021731 A	22-01-1991
		DE 69003496 D	28-10-1993
		DE 69003496 T	20-01-1994
		EP 0416962 A	13-03-1991
		JP 2963737 B	18-10-1999
		JP 3058917 A	14-03-1991
US 4425132 A	10-01-1984	FR 2421607 A	02-11-1979
		BE 875342 A	05-10-1979
		CA 1142856 A	15-03-1983
		CH 642255 A	13-04-1984
		DE 2913755 A	11-10-1979
		GB 2018302 A, B	17-10-1979
		IT 1117647 B	17-02-1986
		JP 55006571 A	18-01-1980